

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039747 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/478
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012933
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-319934 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002) JP
- (71) 出願人 (カナダ, 中国, 韓国, オーストリア, ベルギー, ブルガリア, スイス, キプロス, チェッコ, ドイツ, デンマーク, エストニア, スペイン, フィンランド, フラ

ンス, 英国, グリシヤ, ハンガリー, アイルランド, イタリア, ルクセンブルグ, モナコ, オランダ, ポルトガル, ルーマニア, スウェーデン, スロヴェニア, スロヴァキア, トルコについてののみ): オーセラ株式会社 (OHCERA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0026 大阪府大阪市中央区内本町 2 丁目 1 番 19 号 Osaka (JP).

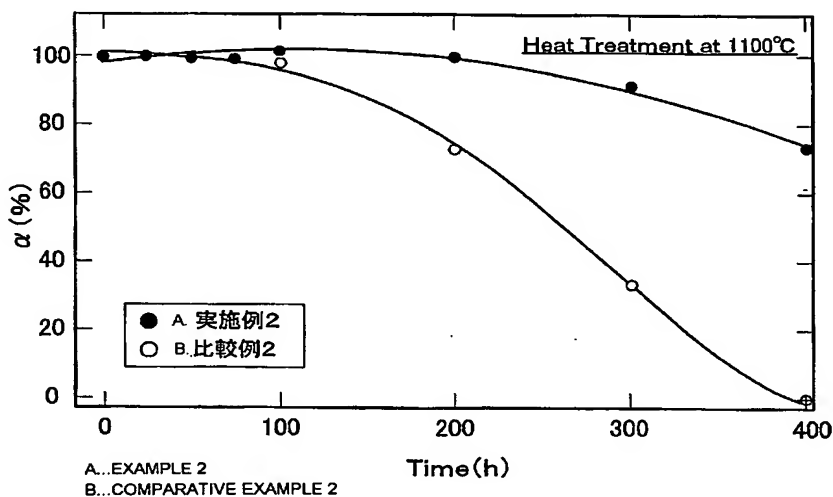
(71) 出願人 および

(72) 発明者 (日本, 米国についてののみ): 福田 勉 (FUKUDA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒675-1213 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5-1 Hyogo (JP). 福田 匡洋 (FUKUDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒611-0041 京都府宇治市槇島町目川 5 2 番地 朝日プラザ向島南 1 0 5 号 Kyoto (JP). 福田 匡晃 (FUKUDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒675-1213 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5-1 Hyogo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM MAGNESIUM TITANATE SINTERED PRODUCT

(54) 発明の名称: チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a sintered product comprising an aluminum magnesium titanate represented by the empirical formula: $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$, wherein x is $0.1 \leq x < 1$, as a basic component, characterized in that it comprises providing a first mixture containing a Mg-containing compound, an Al-containing compound and a Ti-containing compound in a ratio between Mg, Al and Ti being the same as the ratio between the metals in the above empirical formula, preparing a raw material mixture containing 100 parts by weight of the first mixture and 1 to 10 parts by weight of an alkali feldspar represented by the empirical formula: $(Na,K)AlSi_3O_8$, wherein y is $0 \leq y \leq 1$, and sintering a formed product from the raw material mixture. The method allows the production of an aluminum magnesium titanate sintered product which retains low thermal expansion property inherent in an aluminum magnesium titanate sintered product and can be continuously used with stability even at a high temperature, and further has good mechanical strength.

(57) 要約: 本発明は、組成式: $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ (式中、 x 値は、 $0.1 \leq x < 1$ である) で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、Mg 含有化合物、Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を、上記

[続葉有]



(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横尾 俊信 (YOKO, Toshinobu) [JP/JP]; 〒611-0013 京都府 宇治市 莨道門ノ前3 1-1 パデシオン三室戸1 2 0号 Kyoto (JP). 高橋 雅英 (TAKAHASHI, Masahide) [JP/JP]; 〒611-0011 京都府 宇治市 五ヶ庄官有地 京大職員宿舎 1 棟 1 1 3 号 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

組成式におけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、並びに組成式: $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ (式中、y値は、 $0 \leq y \leq 1$ である) で表されるアルカリ長石を1~10重量部含有する原料混合物から形成された成形体を焼成することの特徴とするチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法を提供するものである。本発明方法によれば、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の本来の低熱膨張性を維持した上で、高温においても安定に継続使用でき、且つ、良好な機械的強度を有するチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得ることができる。

明 細 書

チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法

技術分野

本発明は、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法に関する。

5

背景技術

チタン酸アルミニウムマグネシウムは、チタン酸アルミニウム－チタン酸マグネシウムの全組成領域にわたって生成する全率固溶体であり、その焼結体は、チタン酸アルミニウム焼結体と同様に、熱膨張係数が小さく、優れた耐食性を有するものである。チタン酸アルミニウムマグネシウムの融点は、例えば、チタン酸アルミニウムとチタン酸マグネシウムが等モル比近傍で固溶している焼結体では約1640℃である。これは、チタン酸アルミニウムの融点である約1870℃と比較すると低い温度であるが、チタン酸マグネシウムの融点である約1600℃を上回る温度である。このため、一般に、チタン酸アルミニウムマグネシウムの耐熱高温限界は、チタン酸アルミニウムより劣るものの、チタン酸マグネシウムと比較すると優れている。

15

チタン酸アルミニウム焼結体及びチタン酸マグネシウム焼結体は、いずれも焼結体を構成する結晶粒が擬ブルッカイト型結晶構造をとり、熱膨張係数の異方性がある。このため、加熱、冷却に伴って結晶粒子界面に応力によるズレが生じ易く、微少クラックや空隙が進行して、機械的強度が低下し易いという欠点がある。チタン酸アルミニウムマグネシウムも同様の欠点を抱えているため、その焼結体も強度が不十分である。特に、高温下において負荷がかかる用途に用いる場合には、十分な耐用性を発揮することができない。

20

また、チタン酸アルミニウムの合成温度の下限は1280℃、チタン酸マグネシウムの合成温度の下限は900℃であり、いずれも合成温度領域より低温では不安定である。これらの固溶体であるチタン酸アルミニウムマグネシウムについても、チタン酸アルミニウム及びチタン酸マグネシウムと同様に、合成温度領域より低温では不安定であり、分解温度域で長時間継続使用すると TiO_2 （ルチル）と $MgAl_2O_4$ （スピネル）に熱分解し易い。ここで、チタン酸アルミニウムマグネシウムの分解温度域はチタン酸アルミニウムとチタン酸マグネシウムの

25

固溶比率によって異なるが、通常、800～1280℃程度の温度範囲内にある。
例えば、チタン酸アルミニウムとチタン酸マグネシウムが等モル比近傍で固溶したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体については、1100℃付近の温度域において長時間継続して使用すると TiO_2 （ルチル）と $MgAl_2O_4$ （スピネル）に熱分解する（Vincenzo Buscaglia et al. “*Decomposition of Al_2TiO_5 and $Al_{2(1-x)}Mg_xTi_{(1+x)}O_5$ Ceramics*”, Journal of American Ceramic Society, 1998, 81 [10], pp.2645-2653）。このため、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、この様な分解温度域で継続使用することができない。

発明の開示

10 本発明の主な目的は、チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の本来の低熱膨張性を維持した上で、高温においても安定に継続使用でき、且つ良好な機械的強度を有するチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を提供することである。

本発明者は、上記した如き従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねてきた。その結果、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に、
15 更に、特定のアルカリ長石を添加した原料混合物を用いて焼結体を製造することにより、高い機械的強度と低熱膨張率を有し、更に、耐分解性、耐火性などにも優れたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体が見出され、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法
20 を提供するものである。

1. 組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、x値は、 $0.1 \leq x < 1$ である）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、

下記（i）及び（ii）項に示す成分を含有する原料混合物から形成された成形体
25 を焼成することを特徴とする方法：

（i）Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を、上記組成式におけるMg、Al及びTiの金属成分比と同じ金属成分比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、

（ii）組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、y値は、 $0 \leq y \leq 1$ であ

る) で表されるアルカリ長石を 1 ~ 10 重量部。

2. 組成式: $Mg_x Al_{2(1-x)} Ti_{(1+x)} O_5$ における x 値が $0.25 \leq x \leq 0.75$ である上記項 1 に記載のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法。

5 3. 組成式: $(Na_y K_{1-y}) AlSi_3 O_8$ における y 値が、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ である上記項 1 又は 2 に記載のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法。

4. 焼成温度が $1000 \sim 1700^\circ C$ である上記項 1 ~ 3 のいずれかに記載のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法。

10 5. 上記項 1 ~ 4 のいずれかの方法で得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体。

本発明の製造方法は、組成式: $Mg_x Al_{2(1-x)} Ti_{(1+x)} O_5$ (式中、 x 値は、 $0.1 \leq x < 1$ である) で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを
15 基本成分とする焼結体の製造方法であって、

下記 (i) 及び (ii) 項に示す成分を含有する原料混合物から形成された成形体を焼成することを特徴とする方法である:

(i) Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を、上記組成式における Mg 、 Al 及び Ti の金属成分比と同じ金属成分比で含む混合物を酸化物換
20 算量として 100 重量部、

(ii) 組成式: $(Na_y K_{1-y}) AlSi_3 O_8$ (式中、 y 値は、 $0 \leq y \leq 1$ である) で表されるアルカリ長石を 1 ~ 10 重量部。

上記組成式: $Mg_x Al_{2(1-x)} Ti_{(1+x)} O_5$ において、 x 値は、 $0.1 \leq x < 1$ であり、特に、 $0.25 \leq x \leq 0.75$ であることが好ましい。

25 原料として用いる Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物としては、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウムを合成できる成分であれば特に限定なく使用できる。 Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物としては、各々別個の化合物を用いてもよく、或いは二種以上の金属成分を含む化合物を用いてもよい。これらの化合物は、通常、アルミナセラミックス、チタニ

アセラミックス、マグネシアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス、チタン酸マグネシウムセラミックス、スピネルセラミックス、チタン酸アルミニウムマグネシウムセラミックス等の各種セラミックスの原料として用いられているものの内から適宜選択して用いればよい。例えば、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 等の酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、 Al_2TiO_5 、 Mg と Ti を含む各種スピネル型構造体等の二種類以上の金属成分を含む複合酸化物、 Al 、 Ti 及び Mg から成る群から選ばれた1種又は2種以上の金属成分を含む化合物（炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等）等を用いることができる。

Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物は、これらの化合物に含まれる金属成分の比率が、上記した組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 x は上記に同じ）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおける Mg 、 Al 及び Ti の各金属成分の比率と同一の比率となるように混合すれば良い。上記した各化合物をこの様な割合で混合することによって、原料として用いる混合物における金属成分比と同様の金属成分比を有するチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体を得ることができる。

本発明では、上記した Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を含む混合物に、更に、添加剤としてアルカリ長石を加えることが必要である。

アルカリ長石としては、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表されるものを用いる。該アルカリ長石は、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結助剤であると同時に、チタン酸アルミニウムマグネシウムに Si 成分を添加する役割を兼ねるものである。上記組成式において、 y 値は、 $0 \leq y \leq 1$ であり、 $0.1 \leq y \leq 1$ であることが好ましく、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ であることがより好ましい。この範囲の y 値を有するアルカリ長石は、融点が低く、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結促進に特に有効である。

アルカリ長石の使用量は、原料として用いる Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物の各化合物を酸化物に換算した合計量100重量部に対して、1～10重量部程度とすればよく、3～5重量部程度とすることが好ましい。この場合の原料化合物の酸化物換算量は、 Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物の各化合物を、それぞれ、 MgO 、 Al_2O_3 及び Ti_2O として

換算した量である。

本発明によれば、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に、上記した特定のアルカリ長石を添加剤として加え、この混合物を所定の形状に成形して焼成することによって、機械的強度が大きく、熱分解耐性に優れたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得ることができる。

本発明方法によって機械的強度と熱分解耐性がともに良好な焼結体を得られる理由については、必ずしも明確ではないが下記の通り推測される。

即ち、本発明方法で用いるアルカリ長石は、チタン酸アルミニウムマグネシウムが生成する温度付近から液相となるものである。このようなアルカリ長石を原料混合物に添加して焼成することにより、チタン酸アルミニウムマグネシウムの生成反応が液相下で起こり、緻密な焼結体が形成される。この添加剤は最初の焼成過程においてチタン酸アルミニウムマグネシウムに固溶するために、焼結体形成後に再度加熱した場合に液相とはならず、焼結体の強度低下を招くことがない。また、アルカリ長石に含まれるSi成分は、焼成によってチタン酸アルミニウムマグネシウムを形成する際にチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶格子に固溶するが、チタン酸マグネシウム結晶系よりチタン酸アルミニウム結晶系に優先的に固溶する。これは、擬ブルッカイト型結晶構造の中でも、チタン酸アルミニウムは、チタン酸マグネシウムと比べて、結晶構造を構成する八面体の歪みが大きく、このため結晶学的異方性が著しく、結晶構造が不安定なためである。したがって、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶格子に固溶するSiは、チタン酸アルミニウム結晶系に固溶し、主としてAlのサイトを占有する。このとき、四価のSiは、本来三価で電荷のバランスが保たれているAlのサイトを単独で置換するよりも、系内にある二価のMgとペアとなって、SiとMgの両者によりトータル六価となり、隣接する2つのAl（トータル六価）と置換しやすい。この点については各カチオンのイオン半径の相関からも説明できる。即ち Si^{4+} と Mg^{2+} のイオン半径はそれぞれ 0.54 \AA と 0.86 \AA であり、両者の平均イオン半径は 0.70 \AA となることから、 Al^{3+} のイオン半径の 0.68 \AA と近似したものとなる。よって、SiとMgのペアによるAlのサイトの占有はSi単独の置換よりエネルギー的にも無理のない固溶状態であると考えられる。このよ

うに、チタン酸アルミニウムマグネシウムは、S i とM g の同時添加によって、高温下でも各カチオン間のイオンの拡散を抑制でき、安定な結晶構造をとるものと考えられる。

- 5 以上の理由により、得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、機械的強度が向上し、更に、結晶構造の安定化によって、非常に優れた熱分解耐性を示すものと思われる。

M g 含有化合物、A l 含有化合物及びT i 含有化合物を含む混合物にアルカリ長石を加えた原料混合物は、十分に混合し、適当な粒径に粉砕した後、所定の形状に成形すれば良い。

- 10 原料混合物の混合・粉砕方法については、特に限定的ではなく常法に従えば良い。例えば、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて混合・粉砕を行えばよい。

原料混合物の粉砕の程度については特に限定はないが、通常、1 μ m 程度以下に粉砕すればよく、二次粒子が形成されないようにすれば、できるだけ小さい粒径まで粉砕することが好ましい。

- 15 原料混合物には、更に、必要に応じて、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、成形方法に応じて、従来から使用されている公知の成分を用いればよい。

- 20 この様な成形助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、カルボキシメチルセルロース等のバインダー、ステアリン酸エマルジョン等の離型剤、n-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノール等の消泡剤、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の解膠剤等を用いることができる。

- 25 成形助剤の使用量についても特に限定的ではなく、成形方法に応じて従来と同様の配合量範囲から適宜選択すればよい。例えば、鑄込み成形により成形する場合には、原料として用いるM g 含有化合物、A l 含有化合物及びT i 含有化合物の各化合物を酸化物として換算した合計量100重量部に対して、バインダーを0.2~0.6重量部程度、解膠剤を0.5~1.5重量部程度、離型剤（固形分量）を0.2~0.7重量部程度、消泡剤を0.5~1.5重量部程度用いることができる。

原料混合物の成形方法についても特に限定はなく、例えば、プレス成形、シート成形、鋳込み成形、押し出し成形、射出成形、CIP成形等の公知の成形方法を適宜採用すればよい。

焼成温度については、チタン酸アルミニウムマグネシウムが形成されるために
5 必要な温度とすれば良い。通常、1000～1700℃程度、好ましくは1250～1450℃程度とすればよい。

焼成雰囲気については特に限定はなく、通常採用されている空気中等の含酸素雰囲気、還元性雰囲気、不活性雰囲気の何れでも良い。

焼成時間については特に限定はなく、成形体の形状などに応じて、十分に焼結
10 が進行するまで焼成すれば良い。通常は、上記した温度範囲に1～10時間程度保持すればよい。

焼成の際の昇温速度及び降温速度についても、特に限定はなく、焼結体にクラックが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料中に含まれる水分、有機バインダー等を十分に除去するために、急激に昇温することなく、徐々に昇温することが好ましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、700～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の緩やかな昇温による仮焼結を行うことができる。この仮焼結によって、チタン酸アルミニウムマグネシウムが形成される際に、クラック発生の原因となる焼結体内の応力を緩和することができ、クラックの発生を抑制して、緻密かつ均一な焼結体
15 20 を得ることができる。

本発明方法によって得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、上記した組成式： $Mg_xAl_2(1-x)Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 x 値は、 $0.1 \leq x < 1$ である）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分として、添加剤として用いたアルカリ長石に含まれるSi成分が、チタン酸アルミニウム
25 マグネシウムの結晶格子中に固溶したものである。この様な焼結体は、高い機械的強度と低熱膨張係数を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた熱分解耐性を有する焼結体となる。その結果、室温から1600℃程度の高温下においても、チタン酸アルミニウムマグネシウムの熱分解反応が抑制されて安定に使用できる。また、機械的強度については、従来のチタン酸アルミ

ニウムマグネシウム焼結体と比べて非常に高く、最大で約70MPa近くまでの機械的強度を有するものとすることができる。

また、本発明方法によれば、クラックを生じることなく焼結が可能であり、緻密な焼結体とすることができる。その結果、得られる焼結体は耐熱衝撃性や耐食性も良好となる。

本発明の方法で得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、上記した優れた特性を利用して、例えば、自動車排ガスフィルター、DPF（ディーゼルパティキュレートフィルター）装置用の自動車排ガスフィルター等として使用できる。更に、その低熱膨脹性を利用して、LSI製造工程における印刷加工用の定盤等としても有効に利用できる。または高温炉の炉壁やごみ焼却炉の炉壁などにも適用可能である。

以上の通り、本発明の製造方法によって得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム本来の低熱膨脹率を維持した上で、高い機械的強度を有し、且つ、熱分解耐性に優れており、従来のチタン酸アルミニウム焼結体では長時間継続使用ができなかった800℃～1280℃の温度域での安定使用が可能である。また、該チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、耐火度も良好であり、チタン酸マグネシウムでは使用できなかった1500℃以上の高温域での使用も可能である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例2と比較例2で得られた焼結体について、1100℃の大気中に保持した場合のチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α （％）の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

25 実施例1

易焼結 α 型アルミナ26.7重量％（20モル％）、アナターズ型酸化チタン62.8重量％（60モル％）及び天然鉱物として存在するペリクレーズ（Periclase）型の酸化マグネシウム10.5重量％（20モル％）からなる混合物100重量部に対して、化学式： $(Na_{0.6}K_{0.4})AlSi_3O_8$ で表され

るアルカリ長石を4重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25重量部、解膠剤としてジエチルアミンを1重量部、消泡剤としてポリプロピレングリコールを0.5重量部加え、ボールミルで3時間混合後、120℃の乾燥機で12時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

- 5 得られた原料粉末を150メッシュ程度に粉碎し、60MPaの成形圧でプレスして100mm×100mm×10mmの成形体を得た。

この成形体について、下記の加熱パターン1にしたがって大気中で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。

(加熱パターン1)

- 10 室温-140℃ 21時間
140℃保持 14時間(水分蒸発)
140-216℃ 21時間(サンプル内部の水分を徐々に蒸発)
216-295℃ 16時間(有機バインダー燃焼)
295-379℃ 46時間(水酸化マグネシウム除去)
15 379-458℃ 20時間(有機バインダー燃焼)
458-700℃ 28時間(残存炭素燃焼)
700℃保持 3時間
700-1000℃ 26時間(仮焼成)
1000-1250℃ 2時間
20 1250℃保持 2時間(本焼成)

- 上記方法によって得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を3mm×4mm×40mmに切り出し、表面研磨および稜研磨(角取り)を行った後、3点曲げ強度を測定した。その結果、3点曲げ強度は、69.3±3.1MPa
25 であった。

比較例1として、アルカリ長石を添加することなく、それ以外は、上記した方法と同様にしてチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。この焼結体について、同様の方法で3点曲げ強度を測定した結果、21.1±2.1MPaであった。

これらの結果から、本発明方法によって得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と比較して、非常に優れた機械的強度を有することが判る。

実施例 2

- 5 化学式： $MgAl_2O_4$ で表されるスピネル型構造体 37.3 重量%（25 モル%）及びアナターズ型酸化チタン 62.7 重量%（75 モル%）からなる混合物 100 重量部に対して、化学式： $(Na_{0.6}K_{0.4})AlSi_3O_8$ で表されるアルカリ長石を 4 重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 重量部、解膠剤としてジエチルアミンを 1 重量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール
- 10 ルを 0.5 重量部加え、ボールミルで 3 時間混合後、120℃の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を 150 メッシュ程度に粉砕し、60 MPa の成形圧でプレスして 100 mm×100 mm×10 mm の成形体を得た。

- この成形体について、下記の加熱パターン 2 に従って大気中で焼成した後、放
- 15 冷してチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。

（加熱パターン 2）

- | | | | | |
|----|------------|----|------|------------------------|
| | 室温 | — | 140℃ | 21 時間 |
| | 140℃ | 保持 | | 14 時間（水分蒸発） |
| | 140—216℃ | | | 21 時間（サンプル内部の水分を徐々に蒸発） |
| 20 | 216—295℃ | | | 16 時間（有機バインダー燃焼） |
| | 295—379℃ | | | 46 時間（水酸化マグネシウム除去） |
| | 379—458℃ | | | 20 時間（有機バインダー燃焼） |
| | 458—700℃ | | | 28 時間（残存炭素燃焼） |
| | 700℃ | 保持 | | 3 時間 |
| 25 | 700—1000℃ | | | 26 時間（仮焼成） |
| | 1000—1400℃ | | | 3 時間 |
| | 1400℃ | 保持 | | 4 時間（本焼成） |

得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体について、実施例 1 と同様

にして3点曲げ強度を測定した結果、 28.2 ± 1.7 MPaであった。

一方、比較例2として、アルカリ長石を添加することなく、それ以外は、上記した方法と同様にしてチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。この焼結体について、同様の方法で3点曲げ強度を測定したところ、 9.6 ± 0.6 MPaであった。

これらの結果から、本発明方法によって得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と比較して、非常に優れた機械的強度を有することが判る。

また、実施例2のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と比較例2の焼結体と、それぞれ $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ に切り出し、表面研磨を行った後、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で熱膨張係数を測定した。結果を下記表1に示す。

表 1

実施例 2 添加チタン酸アルミニウムマグネシウム ($x=0.5$)		
温度 ℃	熱膨張率($\Delta L/L$) %	熱膨張係数 $\times 10^{-6} (1/K)$
50	0.002	0.57
150	0.007	0.52
250	0.017	0.76
350	0.033	0.99
450	0.051	1.18
550	0.073	1.38
650	0.100	1.59
750	0.138	1.90
850	0.191	2.30
比較例 2 無添加チタン酸アルミニウムマグネシウム ($x=0.5$)		
温度 ℃	熱膨張率($\Delta L/L$) %	熱膨張係数 $\times 10^{-6} (1/K)$
50	-0.001	-0.44
150	-0.003	-0.20
250	0.001	0.04
350	0.005	0.16
450	0.015	0.36
550	0.029	0.55
650	0.045	0.72
750	0.070	0.97
850	0.109	1.32

以上の結果から明らかなように、実施例 2 で得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、比較例 2 で得られたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と同様に、非常に小さい熱膨張係数を有するものであり、チタン酸アルミニウムマグネシウム本来の低熱膨張性を維持したものであることが判る。

次に、実施例 2 のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と比較例 2 のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体について、各焼結体を 10 mm×10 mm×10 mm に切り出して、1100℃の大気中に保持してチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%) の経時変化を求めた。

尚、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率については、以下の方法によって X 線回折測定 (XRD) により求めた。

まず、チタン酸アルミニウムマグネシウムが熱分解するときに TiO_2 (ルチ

ル)と MgAl_2O_4 (スピネル)を生じるので、ルチルの(110)面の回折ピークの積分強度($I_{\text{TiO}_2(110)}$)とチタン酸アルミニウムマグネシウムの(023)面の回折ピークの積分強度($I_{\text{MAT}(023)}$)を用いてチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 R を下記式より求めた。

$$5 \quad R = I_{\text{MAT}(023)} / \{ I_{\text{MAT}(023)} + I_{\text{TiO}_2(110)} \}$$

更に、1100℃における熱処理を行う前の焼結体についても、同様の方法でチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 R_0 を求めた。

次いで、上記方法で求めた R と R_0 を用いて、下記式よりチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%)を求めた。

$$10 \quad \alpha = (R/R_0) \times 100$$

実施例2と比較例2の各焼結体について、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%)の経時変化を図1にグラフとして示す。

図1から明らかなように、実施例2のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体は、アルカリ長石を添加することなく得られた比較例2のチタン酸アルミニウム焼結体と比較すると、1100℃の高温条件下に放置した場合に、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率を高い値に長期間維持できることが判る。この結果から、実施例2の焼結体は、熱分解耐性に優れたものであることが明らかである。

実施例3～8

20 易焼結 α 型アルミナ、アナターズ型酸化チタン及びペリクレーズ型の酸化マグネシウムを下記表2に示す各割合で混合して原料混合物を得た。

表 2

	配合する各原料のモル%		
	Al_2O_3	TiO_2	MgO
実施例3	43	52	5
実施例4	33	56	11
実施例5	25	58	17
実施例6	15	62	23
実施例7	9	64	27
実施例8	2	66	32

得られた混合物 100 重量部に対して、化学式： $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ で表されるアルカリ長石を 4 重量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを 0.25 重量部、解膠剤としてジエチルアミンを 1 重量部、消泡剤としてポリプロピレングリコールを 0.5 重量部加え、ボールミルで 3 時間混合後、120℃の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を 150 メッシュ程度に粉砕し、60 MPa の成形圧でプレスして 100 mm×100 mm×10 mm の成形体を得た。

この成形体について、実施例 2 における加熱条件（加熱パターン 2）と同様の条件で大気中で焼成した後、放冷してチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を得た。

得られた各チタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を 3 mm×4 mm×40 mm に切り出し、表面研磨および稜研磨（角取り）を行った後 3 点曲げ強度を測定した。

また、各焼結体について、5 mm×5 mm×20 mm に切り出し、表面研磨を行った後、昇温速度 20℃/分で 50℃から 800℃まで加熱した際の長さ方向の膨張量に基づいて、熱膨張係数を求めた。

以上の結果を下記表 3 に示す。尚、表 3 には、実施例 1、2 及び比較例 1、2 の焼結体についての測定結果も併せて記載する。

更に、表 3 には、組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ における X 値も記載する。

表 3

	X 値	3 点曲げ強度 (±標準偏差) MPa	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ (1/K)
加熱パターン 1			
実施例 1	0.5	69.3 (±3.1)	2.6
比較例 1	0.5	21.1 (±2.1)	2.4
加熱パターン 2			
実施例 2	0.5	28.2 (±1.7)	1.9
実施例 3	0.1	45.6 (±1.5)	0.3
実施例 4	0.25	38.6 (±1.1)	1.0
実施例 5	0.4	42.8 (±2.2)	1.7
実施例 6	0.6	47.4 (±1.6)	1.6
実施例 7	0.75	43.4 (±1.9)	2.2
実施例 8	0.95	51.0 (±1.6)	2.4
比較例 2	0.5	9.6 (±0.6)	1.7

以上の結果から明らかなように、実施例 1～8 の焼結体は、チタン酸アルミニウムマグネシウム本来の低熱膨張率を維持した上で、優れた機械的強度を有するものである。

- 5 更に、各焼結体について、実施例 2 と同様の方法によって、1100℃の大気中に保持した場合のチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%) の経時変化を求めた。各焼結体について、300時間経過後及び400時間経過後におけるチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%) を下記表 4 に示す。表 4 には、実施例 2 及び比較例 2 の焼結体についての測定結果も併せて記載する。

10

表 4

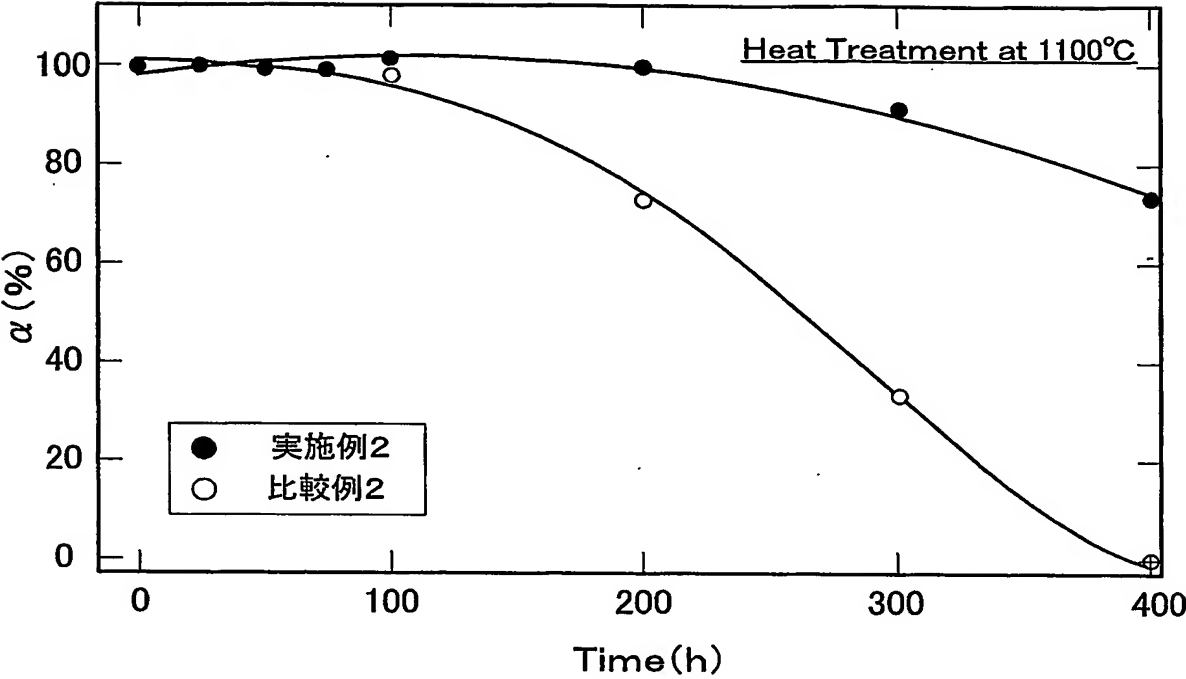
	チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%)	
	300 時間経過後	400 時間経過後
実施例 2	95.9	78.6
実施例 3	93.1	85.6
実施例 4	98.6	97.4
実施例 5	99.8	95.3
実施例 6	97.8	94.1
実施例 7	100	98.4
実施例 8	100	100
比較例 2	34.8	0

以上の結果から明らかなように、上記した各実施例の焼結体は、優れた熱分解耐性を有するものである。

請求の範囲

1. 組成式： $Mg_x Al_{2(1-x)} Ti_{(1+x)} O_5$ （式中、 x 値は、 $0.1 \leq x < 1$ である）で表されるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分とする焼結体の製造方法であって、
- 5 下記（i）及び（ii）項に示す成分を含有する原料混合物から形成された成形体を焼成することを特徴とする方法：
 - （i） Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を、上記組成式における Mg 、 Al 及び Ti の金属成分比と同じ金属成分比で含む混合物を酸化物換算量として100重量部、
 - 10 （ii）組成式： $(Na_y K_{1-y}) Al Si_3 O_8$ （式中、 y 値は、 $0 \leq y \leq 1$ である）で表されるアルカリ長石を1～10重量部。
2. 組成式： $Mg_x Al_{2(1-x)} Ti_{(1+x)} O_5$ における x 値が $0.25 \leq x \leq 0.75$ である請求項1に記載のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法。
- 15 3. 組成式： $(Na_y K_{1-y}) Al Si_3 O_8$ における y 値が、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ である請求項1に記載のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法。
4. 焼成温度が $1000 \sim 1700^\circ C$ である請求項1に記載のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体の製造方法。
- 20 5. 請求項1の方法で得られるチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/478

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/00-35/22, 35/42-35/51

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	L.GIORDANO et al., Microstructure and thermal expansion of Al ₂ TiO ₅ -MgTi ₂ O ₅ solid solutions obtained by reaction sintering., Journal of the European Ceramic Society., October 2002, Vol.22, Issue 11, pages 1811 to 1822	1-5
Y	WO 02/38519 A1 (FUKUDA, Tsutomu), 16 May, 2002 (16.05.02), Description, pages 1 to 5 & JP 2002-145659 A Par. Nos. [0001] to [0027] & EP 1338581 A1	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 January, 2004 (05.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/478

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C04B 35/00-35/22 35/42-35/51

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	L. GIORDANO et al. Microstructure and thermal expansion of Al_2TiO_5 - $MgTi_2O_5$ solid solutions obtained by reaction sintering. Journal of the European Ceramic Society. October 2002, Vol. 22, Issue 11, p. 1811-1822	1-5
Y	WO 02/38519 A1 (FUKUDA, Tsutomu) 2002.05.16, 明細書第1-5頁 &JP 2002-145659 A 段落0001-0027 &EP 1338581 A1	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.01.04

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791